

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 54119027
PUBLICATION DATE : 14-09-79

APPLICATION DATE : 07-03-78
APPLICATION NUMBER : 53024983

APPLICANT : HOKKO CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : YAMADA YOSHITAKE;

INT.CL. : A01N 9/12 A01N 9/20 A01N 9/24

TITLE : AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL MICROBICIDE

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the title agent containing a specific naphthoquinone derivative as an effective component.

CONSTITUTION: Powder, wettable powder, emulsifiable concentrate, etc., containing a naphthoquinone derivative of the formula (R_1 is CH_2SR_3 , CHR_4R_5 , NHR_6 ; R_2 is OH, halogen, alkylthio, phenylthio; R_3 is alkyl, cyclohexyl, alkenyl, or benzyl or phenyl which may be substituted by halogen or lower alkyl; $R_{4,5}$ are cyano, acyl, lower alkoxy carbonyl; R_6 is H, or phenyl which may be substituted by halogen, lower alkyl, lower alkoxy or carbonyl), as an effective component.

EFFECT: Highly effective to rice blast, helminthosporium leaf spot of rice plant, late blight of tomatoes, etc.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—119027

⑪Int. Cl.²

識別記号

⑫日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和54年(1979)9月14日

A 01 N 9/12

30 F 35

7731—4H

発明の数 1

A 01 N 9/20

30 F 36

7142—4H

審査請求 未請求

A 01 N 9/24

30 F 371.211

7731—4H

(全 10 頁)

30 F 371.214

⑭農園芸用殺菌剤

⑯発明者 日比徹

⑰特 願 昭53—24983

⑱出 願 昭53(1978)3月7日

⑲発明者 長井繁喜

宇部市大字小串1978番地の5

宇部興産株式会社中央研究所内

同 広田洋二郎

宇部市大字小串1978番地の5

宇部興産株式会社中央研究所内

同 寄恵隆

宇部市大字小串1978番地の5

宇部興産株式会社中央研究所内

宇部市大字小串1978番地の5

宇部興産株式会社中央研究所内

同 佐藤克己

同 平塚市纏311—33

同 山村宏志

同 秦野市下大槻410番地 下大槻

同 団地2—10—304

⑳出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市西本町一丁目12番32号

㉑代 理 人 弁理士 山下白

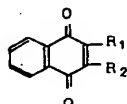
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 農園芸用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

一般式

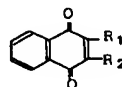


〔式中、 R_1 は CH_2SR_3 (ただし R_3 はアルキル基、シクロヘキシル基、アルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を示し、そしてフェニル基はハロゲン原子または低級アルキル基で置換されていてもよい)、 $CH(R_4)(R_5)$ (ただし R_4 および R_5 は同一または相異つてもよくシアノ基、アシル基または低級アルコキシカルボニル基を示す) または NHR_6 (ただし R_6 は水素原子またはフェニル基を示し、そしてフェニル基はハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはカルボキシル基で置換されていてもよい)を示し、そして

シル基で置換されていてもよい)を示し、そして R_2 は水酸基、ハロゲン原子、アルキルチオ基またはフェニルチオ基を示す)で表わされるナフトキノロン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式(I)



(I)

〔式中、 R_1 は CH_2SR_3 (ただし R_3 はアルキル基、シクロヘキシル基、アルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を示し、そしてフェニル基はハロゲン原子または低級アルキル基で置換されていてもよい)、 $CH(R_4)(R_5)$ (ただし R_4 および R_5 は同一または相異つてもよくシアノ基、アシル基または低級アルコキシカルボニル基を示す) また

は NHR_6 (ただし R_6 は水素原子またはフェニル基を示し、そしてフェニル基はハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはカルボキシ基で置換されていてもよい) を示し、そして R_2 は水素基、ハロゲン原子、アルキルチオ基またはフェニルチオ基を示す) で表わされるナフトキノン誘導体を有効成分としてなる農薬用殺菌剤に関する。

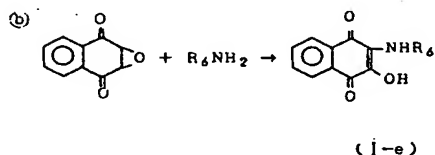
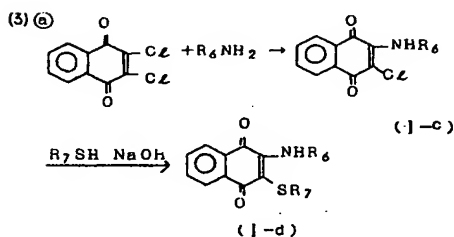
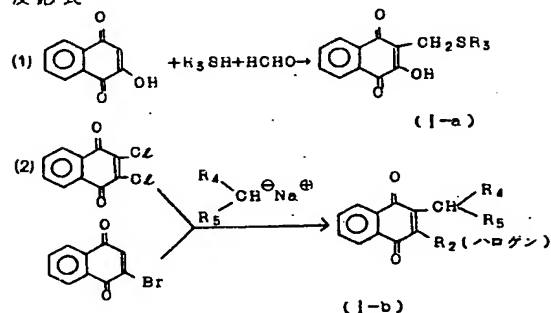
前記一般式 (I) で表わされるナフトキノン誘導体は米国化学会誌第 72 巻第 5419 頁 (1950) および日本薬学雑誌第 90 巻第 160 (1970) として同第 75 巻第 645 頁 (1955) などにおいて公知である。しかしながら、それらが農薬用殺菌剤として如何なる作用性を有するかは文献未記載である。

本発明者等は多数のナフトキノン誘導体を台合して農薬用殺菌剤としての有用性について

鋭意検討した。その結果一般式 (I) で表わされる一群の化合物がイネのいもち病、ごま葉枯病およびトマトの疫病などに優れた防除活性を有することを見出した。

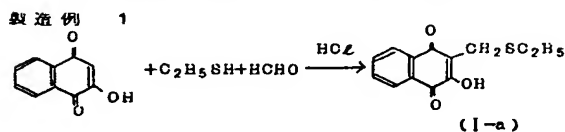
一般式 (I) で表わされる化合物は次の反応式で示される方法により製造することができる。

反応式



($\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ の定義は前記と同じであり、そして $-\text{SR}_7$ は R_2 の定義中のアルキルチオ基またはフェニルチオ基を示す。)

これら化合物の若干の製造例を次に掲げる。



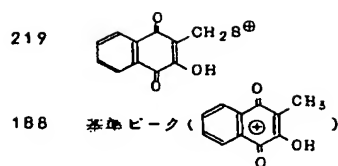
2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン (ラウソン) 2.5g (0.014 モル) とエチルメルカプタン 1g (0.016 モル) をジオキサン 60 ml に溶解し、4g の 3% ホルマリン水溶液を加え、さらに 3 滴の 3% 濃塩酸を加えて窒素気流中 1 時間加熱した。放冷後、内容物を 400 ml の水中に加えてエーテル抽出した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エーテルを減圧下に留去した。得られた残液をメタノールより結晶化して m.p. 122~125°C の黄褐色粉末 0.8g を得た。収率 25%。

元素分析

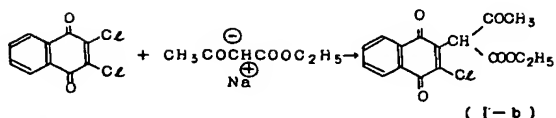
	C	H
計算値	61.54	4.23
実測値	61.28	4.40

MASS (m/e 値) m/e

248 親ピーク (MW. 248)

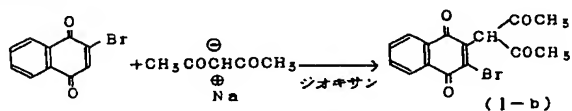


製造例 2



金属ナトリウム 0.4 g (0.017 モル) を乾燥ジ
オキサン 30 ml と乾燥エタノール 30 ml の混合
溶液の中に加えて室温下に金属ナトリウムがな
くなるまで攪拌してナトリウムエトキサイド溶
液を調製しアセト酢酸エチルエステル 2.4 g
(0.018 モル) を加え 1 時間攪拌した。次いで
2,3-ジクロル-1,4-ナフトキノ 3.5 g
(0.016 モル) をジオキサン 100 ml に溶解し
ておき、室温攪拌下に上記に調製した $\text{CH}_3\text{COCH}^-\text{COOC}_2\text{H}_5$
 Na^+

製造例 3



金属ナトリウム 0.46 g (0.02 モル) を乾燥ジ
オキサン 30 ml と乾燥エタノール 30 ml の混合
溶液の中に加えて室温でナトリウムがなくなるま
で攪拌したのち、アセチルアセトン 2 g (0.02
モル) を加えてさらに室温で 30 分攪拌を続けた。
次いで 2-ブロモ-1,4-ナフトキノ
4.6 g (0.02 モル) をジオキサン 50 ml に溶解
して上記の $\text{CH}_3\text{COCH}^-\text{COCH}_3$ のジオキサン溶液に滴
下し、その後 1 時間遊流した。放冷後、内容物
を水中に於けて希塩酸で酸性化し、酢酸エチル
で抽出し、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで
乾燥後、減圧下溶液を留去した。残渣を少量の
ベンゼンに溶解し、シリカゲルカラムクロマト

特開昭54-119027(3)
のジオキサン溶液をこれに一時に加えて室温で
5 時間反応させた。反応後、内容物を水中に於
けて攪拌しながら希塩酸で酸性化して氷冷し、
析出物を別水洗後、エタノール-水より再結
晶して m.p. 103~105℃ の黄白色針状晶 2.5 g
を得た。収率 50%。

IR (cm⁻¹)

1740 cm⁻¹ -COOC₂H₅

1660 cm⁻¹ キノン>C=O および COCH₃ (基ついている)

1600 cm⁻¹ ベンゼン環

MASS (m/e)

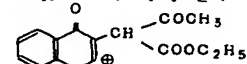
m/e

MW 320

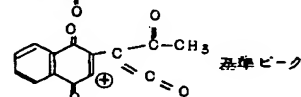
320

親ビーク (小さい)

285



239



43

COCH₃

基準ビーク

グラフィーを行ないベンゼンで溶出した。最初
に溶出してくる黄色のフラクションを集めて減
圧下にベンゼンを留去し、残渣をベンゼン-n-
ヘキサンより再結晶して m.p. 140~142℃ の黄
金色針状晶 1.8 g を得た。収率 28%。

元素分析

計算値 53.89

C H

実測値 53.61

29.9

MASS (m/e 値)

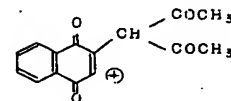
m/e

MW 334

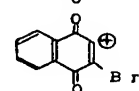
334

親ビーク (小さい)

255



237

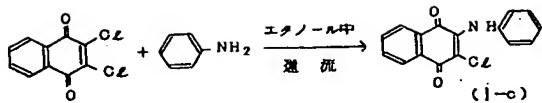


43

COCH₃

基準ビーク

製造例 4

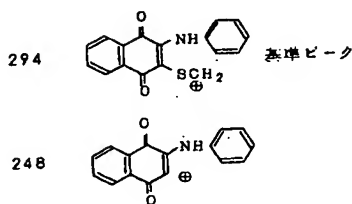
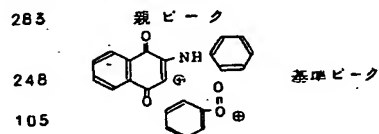


2,3-ジクロール-1,4-ナフトキノン 8 g
(0.035 モル) とアニリン 3.4 g (0.037 モル)
とをエタノール 500 ml 中に加えて 6 時間還流
し、放冷後析出物を分別してエタノール-ジオ
キサンより再結晶して m.p. 212°C の赤色針状晶
4.2 g を得た。収率 43%。

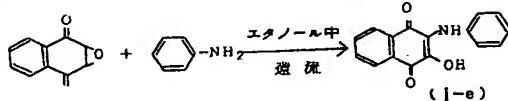
IR (cm⁻¹)

3250 cm⁻¹ NH
1670 cm⁻¹ キノン>C=O
1630 cm⁻¹ キノン二重結合

MASS (m/e) m/e MW 283



製造例 6



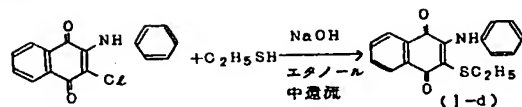
2,3-エポキシ-2,3-ジヒドロ-1,4-ナ
フトキノン 2 g (0.012 モル) とアニリン 1.3 g
(0.014 モル) とをエタノール 70 ml 中で 5 時
間還流して放冷後析出物を分別し、塩エタノ
ールで洗浄して m.p. 217~219°C の青紫色薄片結
晶 1.5 g を得た。収率 51%。

IR (cm⁻¹)

3400 cm⁻¹ OH

特開昭54-119027(4)

製造例 5



2-フェニルノ-3-クロール-1,4-ナフト
キノン (U-940) 2.8 g (0.01 モル) とエチルメ
ルカプタン 0.8 g (0.013 モル) とをエタノール
100 ml 中に加え、さらに粉砕した水酸化ナト
リウム 0.4 g (0.01 モル) を加えて 2 時間還流し、
放冷後析出物を分別し、エタノールより再結晶
して m.p. 99~100°C の紫色薄片晶 1.8 g を得た。
収率 62%。

IR (cm⁻¹)

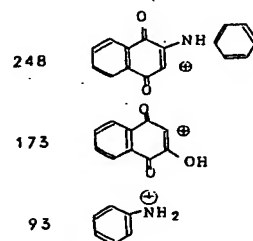
3250 cm⁻¹ NH
1660 cm⁻¹ キノン>C=O

MASS (m/e) m/e MW 309
309 親ピーク

3300 cm⁻¹ NH
1660 cm⁻¹ キノン>C=O
1610 cm⁻¹ キノン二重結合

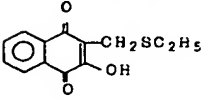
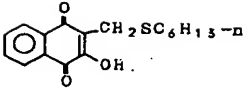
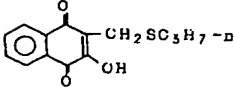
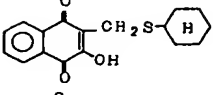
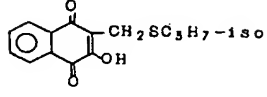
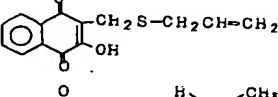
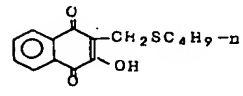
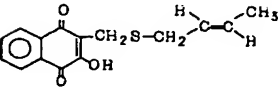
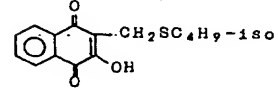
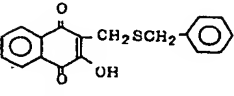
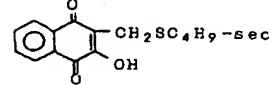
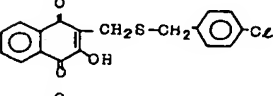
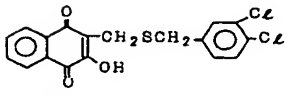
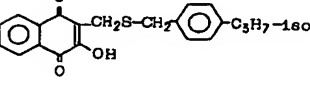
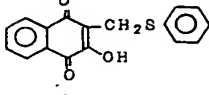
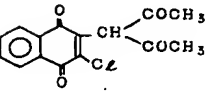
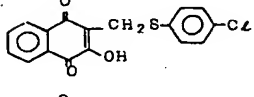
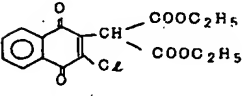
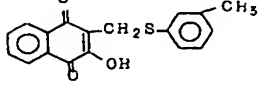
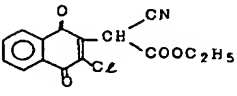
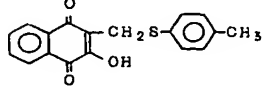
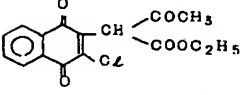
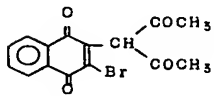
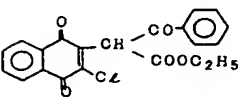
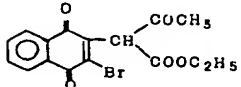
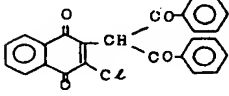
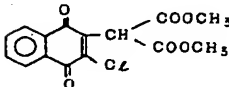
MASS (m/e) m/e MW 265

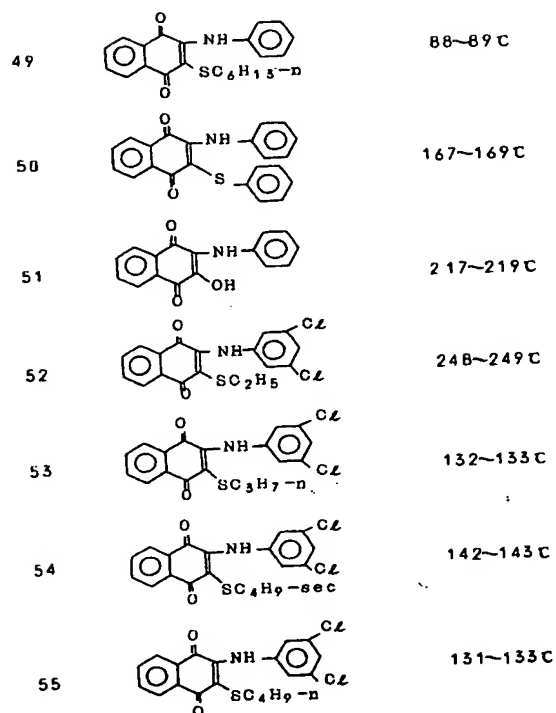
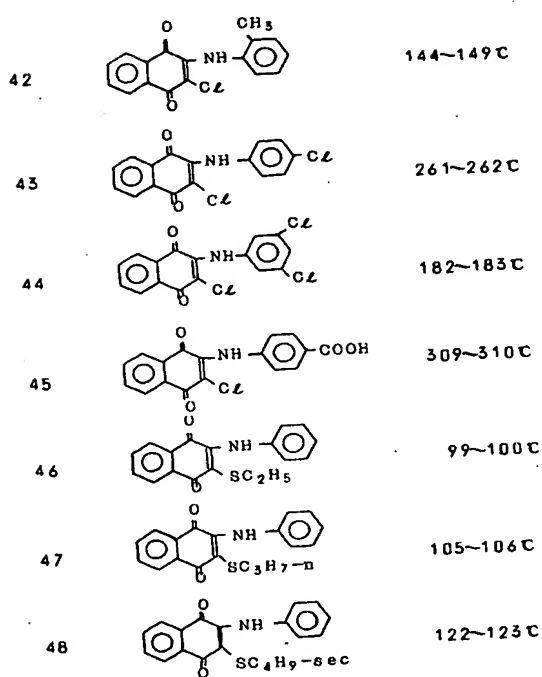
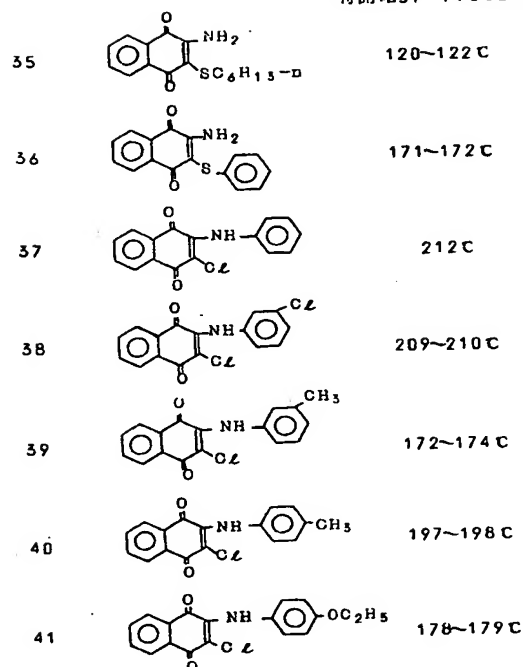
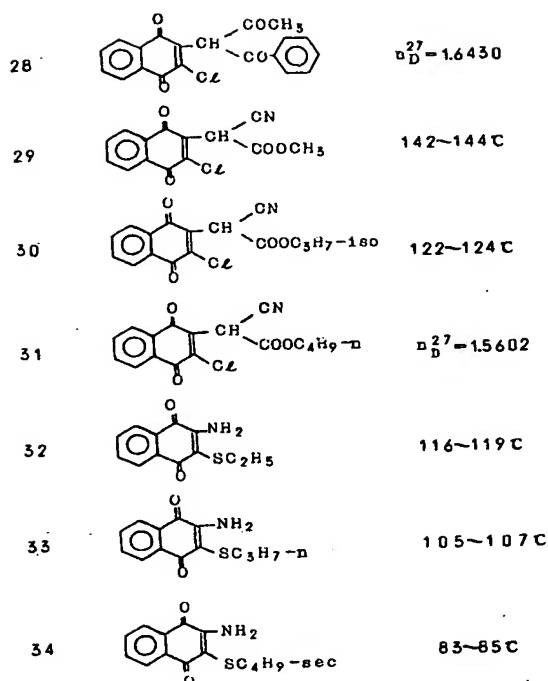
265 親ピークならびに基準ピーク

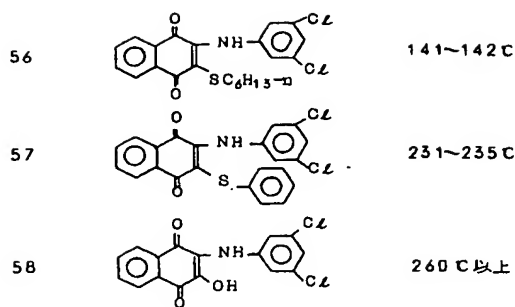


このようにして製造された一般式 (I) の化合物
例を開 1 表に示す。

なお化合物番号は以下の実施例および試験例
においても参照される。

化合物 番号	第 1 表 化学構造式	物 性 値 〔融点(℃)または 分解点(℃)〕			
1		122~125℃	7		79~80℃
2		105~106℃	8		109~111℃
3		98~100℃	9		106~108℃
4		188~190℃ (分解)	10		79~82℃
5		185~186℃	11		113~114℃
6		92~93℃	12		150~152℃
14		150~151℃	13		113~118℃
15		145~148℃	21		130~132℃
16		166~170℃	22		83~85℃
17		119~121℃	23		101~103℃
18		121~124℃	24		103~105℃
19		140~142℃	25		109~111℃
20		95~96℃	26		180~182℃
			27		149~151℃





本発明の農園芸用殺菌剤は粉剤、水和剤、乳剤、粒剤、微粒剤およびその他の一般に行なわれる形態の薬剤として使用することが可能である。本発明において使用される担体は固体、液体の何れでも良く、また特定の担体に限定されるものではない。固体担体としては例えば種々の粘土類、カオリン、クレイ、けいそう土、タルク、シリカ等が挙げられ、液体担体としては本発明に係る有効成分化合物に対して溶解とな

るものおよび非溶解であつても補助剤により容易に本発明の有効成分化合物を分散または溶解し得るものならば使用できる。例えばベンゼン、キシレン、トルエン、クロソシン、アルコール類、ケトン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これに適當な界面活性剤、その他の補助剤、例えば展着剤、固着剤等を混合し、水溶性あるいは乳剤として使用できる。また本発明に係る有効成分化合物は省力化および防除効果を確実にするためにその他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物生長調節剤などと混合して使用することも可能である。

次に本発明の実施例を若干示すが、主製化合物および添加物は本実施例に限定されるものではない。

実施例 1 (粉剤)

前記化合物番号 1 の化合物 2 部およびクレ-

9 8 部を均一に混合粉碎すれば有効成分 2 % を含有する粉剤を得る。このものを使用する場合は 10 アール当たり 1 回に 1~6 kg をそのまま撒粉機にて植物に散布する。

実施例 2 (水和剤)

前記化合物番号 2 の化合物 70 部、リグニンスルホン酸カルシウム 2 部、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム 3 部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 5 部および白土 20 部を均一に混合して微細に粉碎し、均一組成の微粉末状の有効成分 70 % を含有した水和剤を得る。このものを使用する場合は水で 600~1000 倍に希釈して植物に散布する。

実施例 3 (乳剤)

前記化合物番号 19 の化合物 60 部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 17 部およびキシレン 23 部を混合して溶解すれば有効

成分 60 % を含有する乳剤を得る。このものを使用する場合は水で希釈して 600~1000 倍溶液にして植物に散布する。

実施例 4 (粒剤)

前記化合物番号 44 の化合物 5 部、ラウリルサルフェート 1.5 部、リグニンスルホン酸カルシウム 1.5 部、ペントナイト 25 部および白土 67 部に水 15 部を加えて混練機で混練した後造粒機にて造粒し、流動乾燥機で乾燥すると 5 % 粒剤が得られる。このものを使用する場合は 10 アールあたり 1 回に 0.5~6 kg を散布する。

次に本発明による農園芸用殺菌剤の防除効果を試験例によつて具体的に説明する。

試験例 1 水稻のいもち病防除効果試験

温室内で直径 9 cm の素鉢鉢で土耕栽培した水稻 (品種: 朝日) の第 3 葉期苗に実施例 3 に準じて調製した乳剤の所定濃度溶液をベルジャー

ダスターを用いて均一に散布した。散布1日後にいちもろ病菌胞子懸濁液を噴霧接種した。接種後一夜温室条件(湿度95~100%、温度24~25℃)に保つた。接種5日後に第3葉の1葉あたりの病斑数を調査し防除仙を下記式により算出した。

$$\text{防除仙(\%)} = \frac{\text{無散布区の病斑数} - \text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \times 100$$

次にその試験結果を示せば第2表のとおりである。

第 2 表

化合物名	散布濃度(ppm)	防除仙(\%)	薬害
4	200	88.3	なし
5	"	82.8	"
12	"	85.6	"
20	"	76.9	"
22	"	82.5	"

14	200	83.4	なし
比較薬剤 (BDDP乳剤)	"	97.3	"
無処理区	-	0	-

比較薬剤BDDPは化学名0-エチルS,S-ジフエニルホスホロジチオレートを含む市販の殺菌剤である。

試験例2 水稻こまねがれ病防除効果試験

温室内で直径9cmの黒焼鉢で土耕栽培した水稻(品種:朝日)の第4本葉期苗に試験例2に準じて調製した水和剤を水で希釈し所定の濃度にした薬液を散布し、散布1日後に稲こまねがれ病菌の分生胞子懸濁液を噴霧接種した。接種5日後に第4葉の1葉あたりの病斑数を調査し、下記式により防除仙を算出した。

$$\text{防除仙(\%)} = \frac{\text{無散布区の病斑数} - \text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \times 100$$

次にその試験結果を示せば第3表のとおりである。

24	200	100	なし
25	"	88.8	"
26	"	81.4	"
27	"	93.1	"
28	"	96.3	"
36	"	76.1	"
37	"	88.7	"
38	"	80.0	"
44	"	100	"
46	"	79.3	"
47	"	91.0	"
48	"	76.1	"
49	"	91.0	"
55	"	100	"
56	"	100	"
8	"	85.5	"
10	"	75.3	"

ある。

第 3 表

化合物名	散布濃度(ppm)	防除仙(\%)	薬害
1	500	100	なし
3	"	100	"
4	"	95.0	"
5	"	100	"
6	"	100	"
7	"	100	"
8	"	77.8	"
9	"	95.1	"
11	"	100	"
15	"	84.8	"
19	"	96.9	"
20	"	100	"
21	"	100	"
22	"	75.9	"

特開昭54-119027(9)

23	500	100	なし
24	"	100	"
27	"	97.4	"
37	"	100	"
45	"	100	"
47	"	77.1	"
比較薬剤	"	96.8	"
(トリアジン水和剤)	"		"
無処理区	-	0	-

比較薬剤 トリアジンは化学名 2,4-ジクロロ-6-(4-クロロアニリノ)-1,3,5-トリアジンを含む市販の殺菌剤である。

試験例3 トマトの疫病防除効果試験

温室内で直径9cmの黒焼鉢にて土耕栽培したトマト幼苗(品種世界一、第二期期苗)に実施例2に準じて調製した水和剤を水で希釈して所定濃度にした薬剤をポット当たり10mlずつ加圧

噴霧器により散布し、散布1日後に黒銅腐敗基上に形成させたトマト疫病菌の遊走子のうを水で希釈して懸濁させ、トマト葉に点滴接種した。接種後20℃に保ち(湿度95~98%)3日後に各区における疫病発病率を調査し次式により防除価を算出した。なお本試験は1区3連制で行なった。

$$\text{発病率} = \frac{\text{発病葉数}}{\text{接種葉数}} \times 100$$

$$\text{防除価} = \frac{(A - \text{薬剤散布一葉での発病率})}{\text{無散布区接種葉での発病率}(A)} \times 100$$

次にその試験結果を示せば第4表のとおりである。

第4表

化台初産	散布濃度(ppm)	防除価	薬害
7	500	93.3	なし
19	"	100	"

23	500	100	なし
27	"	80.0	"
29	"	95.0	"
37	"	100	"
54	"	93.3	"
57	"	98.3	"
比較薬剤(TPN)	"	81.7	"
無処理区	-	0	-

比較薬剤 TPN は化学名テトラクロロイソフタロニトリルを含む市販の殺菌剤である。

特許出願人 宇部興産株式会社

同 北興化学工業株式会社

代理人 弁理士 山下 白

第1頁の続き

⑦発明者 和田拓雄
 秦野市下大槻410番地 大槻団
 地1-17-205
 同 山田義武
 厚木市戸田2385番地
 ⑧出願人 北興化学工業株式会社
 東京都中央区日本橋本石町4丁
 目2番地

手 続 補 正 書

昭和55年4月27日

特許庁長官 加 谷 善 二 殿

1. 事件の表示

昭和55年特許願第 24983号

2. 発明の名称

農薬用殺菌剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

名称 (020) 宇部興産株式会社

4. 代理人

住 所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互ビル)

電話 (261) 2022

氏 名 (6256) 山 田

5. 補正命令の日付 (自発)

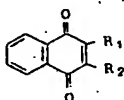
昭和 55 年 4 月 27 日

6. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の部



2. 特許請求の範囲

一般式



〔式中、 R_1 は CH_2BR_3 (ただし R_3 はアルキル基、シクロヘキシル基、アルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を示しそしてフェニル基およびベンジル基はハロゲン原子または低級アルキル基で置換されていてもよい)、 $CH<\begin{smallmatrix} R_4 \\ R_5 \end{smallmatrix}$ (ただし R_4 および R_5 は同一または相異つてもよくシアノ基、アシル基または低級アルコキシカルボニル基を示す) または NHR_6 (ただし R_6 は水素原子またはフェニル基を示しそしてフェニル基はハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはカルボキシ基で置換されていてもよい) を示し、そして R_2 は水素基、ハロゲン原子、ア

7. 補正の内容

- 1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- 2) 第2頁下から第5行において「フェニル基」とあるを「フェニル基およびベンジル基」と補正します。

以 上

ルキルチオ基またはフェニルチオ基を示す〕で表わされるナフトキノン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農薬用殺菌剤。